⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭58—214596

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	砂公開 昭和58年(1983)12月13日
D 21 H 1/40		7921—4 L	
C 08 F 8/12		7308—4 J	発明の数 1
216/06		6946—4 J	審査請求 未請求
// B 32 B 27/10	•	6921—4 F	
27/30		6921—4 F	(全 7 頁)

匈加工用原紙の製造方法

顧 昭57—94483

20出 願 昭57(1982)6月1日

仰発 明 者 丸山均

倉敷市酒津1660

仰発 明 者 小野功

岡山県浅口郡船穂町船穂5502

⑫発 明 者 梶谷浩一

倉敷市酒津1652-1

の出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

個代 理 人 弁理士 本多堅

明細

1. 発明の名称

②特

加工用原紙の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 分子内にケイ素を含む変性ポリビニルアルコールを原紙に被覆することを特徴とする加工用原紙の製造方法。
 - (2) 分子内にケイ素を含む変性ポリビニルアルコールがビニルエステルと分子内にケイ素を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体のケン化物である特許請求の範囲第1項記載の加工用原紙の製造方法。
 - (3) 分子内にケィ累を含むオレフィン性不飽和単量体が下記一般式(!)

$$R^{1}m$$

$$CH_{2} = CH - (CH_{2})_{n} - 8i - (R^{2})_{3-m}$$
(1)

〔 ととで n は 0 ~ 4 、 m は 0 ~ 2 、 R¹ は 段 索 数 1 ~ 5 の ア ル キ ル 基 、 R² は 炭 案 数 1 ~ 4 0 の ア ル コ キ シ ル 基 ま た は ア シ ロ キ シ ル 基 (と こ で ア ル コ キ シ ル 基 、 ア シ ロ キ シ ル 基 は 酸 索 を 含 有 する置換基を有していてもよい)を示す。〕 で示されるビニルションである特許請求の範囲 第2項記載の加工用原紙の製造方法。

(4) 分子内にケイ案を含むオレフィン性不飽和 単量体が下記一般式(I)

$$CH_{2} = CR^{3} - \frac{R}{CN} - R^{5} - 8i - (R^{2})_{3-m}$$

$$O$$

「とこでmは 0 ~ 2 、 B¹ は 炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル R² は 炭素数 1 ~ 4 0 のアルコキシル 基またはアシロキシル基(該アルコキシル基、アシロキシル基は酸素を含有する 置換基を 有していてもよい)、 B⁵ は 水素原子または 炭素数 1 ~ 5 のアルキル 基、R⁵ は 炭素数 1 ~ 5 のアルキル 基、R⁵ は 炭素数 1 ~ 5 のアルキ 単鎖 炭素原子が酸素 もしくは 室素 によつ て相互に 結合された 2 価の有機 残基を示す。〕で示される単量体である特許 部状の範囲第 2 項

で示される単量体である特許請求の範囲第 2 項記載の加工原紙の製造方法。

(5) 変性ポリピニルアルコールが分子内にケイ

案を含む単最体単位を 0.1 ~ 1 0 モル 5 含有する特許請求の範囲第 1 項記載の加工用原紙の製造方法。

- (6) 分子内にケイ素を含む変性ポリビニルアルコールの 0.2 ~ 2 0 重量 % 水溶液を原紙に該変性ポリビニルアルコールの固形分として 0.1 ~ 1 0 9/m となるように被覆する特許請求の範囲 第 1 項記載の加工用原紙の製造方法。
- (7) 分子内にケィ素を含む変性ポリビニルアルコールの 2 ~ 1 0 重量 8 水溶液を使用する特許 請求の範囲第 6 項記載の加工用原紙の製造方法。
- (B) 分子内にケイ案を含む変性ポリピニルアルコールを問形分として 0.5~5 9/m となるように被覆する特許請求の範囲第 6 項記載の加工用原紙の製造方法。
- (9) 加工用原紙がシリコーン加工用原紙である 特許請求の範囲第 1 ~第 8 項記載の加工用原紙 の製造方法。
- (t) シリコーン加工用原紙が剥離紙用原紙である特許請求の範囲第9項記載の加工用原紙の製

造方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明は加工用原紙の製造方法に関し、更に詳しくは分子内にケイ案を含む変性ポリビニルアルコールを PV Aと略記する)を含有する被優別で紙を被覆するととにより、有機溶剤および加工剤の紙層中への浸透、吸収がな力工剤の無の少の変質をもつた加工用原紙の製造方法に関する。

原紙中に浸透したり吸収されたりすることなく表 面に効率よく歩留り、加工剤の効果を十分に発揮 せしめるような性質、即ち加工剤あるいは加工剤 と共に用いられる有機溶剤に対する高度な浸透防 止効果すなわちパリャー性を有していることが強 く要求されている。しかしながら一般に原紙は多 孔性であり、そのままでは有機溶剤あるいは加工 剤を容易に紙圏中に吸収し表面への歩留りを高く することができないといり問題があり、この点を 改良するため従来より頽々な工夫が検討されてい るが、それぞれ一長一短があり、未だ満足すべき レベルに到達していないという現状である。例え **ば剥離紙用原紙においては予め P ∀ A 、カルポキ** シメチルセルロース (CMC)等の水溶性樹脂を強 布するか、あるいはポリエチレンフィルムをラミ キートすることにより剥離剤溶液が紙圏中に浸透 することを防止する方法が行なわれている。しか しながら例えば PVA、CMC等の水溶性樹脂を 竜布する方法は、紙に対して通常採用されている 童布方法(例えばサイズプレスサイジング等)が

7:43

4

e de la company

☆ なわち高い生産性で製造しうることを見い出し本 発明を完成するに到つた。

以下に本発明について更に詳細に説明する。

本発明で使用される分子内にケイ素を含む変性 PVAは分子内にケイ素を含むものであればいずれでもよいが、分子内に含有されるケイ素がアルコキシル基あるいはアシロキシル基あるいはこれらの加水分解物であるショノール基又はその塩等の反応性置換基を有しているものが特に好ましく用いられる。

ンイソシアネート等のオルガノシリコンイソシアネート等が挙げられる。シリル化剤の導入率すなわち変性度は用いられるシリル化剤の量、反応時間によつて任意に調節することができる。また得られるケイ素含有変性 PVAの重合度、ケン化度は用いられる PVAの重合度、ケン化度あるいは上記変性ポリ酢酸 ビニルの重合度 およびケン化反応によつて任意に調節することができる。

またビニルエステルとケイ案含有オレフイイン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法においては、例えば、アルコール中においれてピニルエステルとケイ案含有オレフィン性不飽和単量体とる有オレフィン性不飽和単量体かるとに取り、関始剤を用いて共重合せしかが、カリもるとは酸触媒を加えて設共重合体をケン化せるといるの方法によってケイをできる。上記の方法において用いられるが経済のでは、できる。上記の方法において用いられるが経済のによい、大酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて用いらまた上記の方法において用いるまたといった。また上記の方法において用いら

はアセトンなどにシリル化剤を溶解させ、酸溶液 中に粉末状PVAあるいは上記変性ポリ酢酸ビニ ルを攪拌下に懸濁させ、常温~シリル化剤の旆点 の範囲の温度においてシリル化剤とPVAあるい は上記変性ポリ酢酸ビニルを反応させることによ つてあるいは更にアルカリ触媒等によつて酢酸ビ ニル単位をケン化するととによつてケイ索含有変 性PVAを得るととができる。後変性において用 いられるシリル化剤としては、トリメチルクロル ション、ジメチルジクロルション、メチルトリク ロルション、ピニルトリクロルション、ジフエニ ルジクロルシラン、トリエチルフルオルシラン等 のオルガノハロゲンション、トリメチルアセトキ シション、ジメチルジアセトキシションをどのオ ルガノシリコンエステル、トリメチルメドキシシ **ラン、ジメチルジメトキシシランなどのオルガノ** アルコキシシサン、トリメチルシラノール、ジエ チルシランジオール等のオルガノシラノール、 N ーァミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラ ン等のアミノアルキルシラン、トリメチルシリコ

れるケイ素含有オレフィン性不飽和単量体として は次式(I) で示されるビニルション、N(I) で示さ れる(メタ)アクリルアミドーアルキルションが 挙げられる。

「ことでロはロ~4、mはロ~2、 R¹は炭素数1~5のアルキル基(メチル、エチルなど)、R²は炭素数1~40のアルコキシル基またはアシロキシル基(ことでアルコキシル基又はアシロキシル基は酸素を含有する置換基を有していてもよい。)、R³は水素原子またはメチル基、 R⁵は炭素数1~5のアルキル基を発展子が酸素もしくのアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくなるであってもよいに、異なする場合はR¹は同じものであってもよいし、異な

るものであつてもよい。また R²が同一単最体中に 1862 2 個以上毎する場合も、 R²は同じものであつても よいし、異なるものであつてもよい。

式(1) で示されるピニルションの具体例として は、例えばピニルトリメトキシシラン、ピニルト リエトキシシラン、ピニルトリスー(βーメトキ シエトキシ) シヲン、ピニルトリアセトキシシラ アリルトリメトキシシタン、アリルトリアセ トキシシラン、ピニルメチルジメトキシシラン、 ピニルジメチルメトキシシラン、ピニルメチルジ エトキシション、ビニルジメチルエトキシション、 ピニルメチルジアセトキシシラン、ピニルジメチ ルアセトキシシラン、ピニルイソブチルジメトキ シシタン、ピニルトリイソプロポキシシタン、ビ ニルトリプトキシシラン、ビニルトリヘキシロキ ピニルメトキシジヘキシロキシション. ピニルジメトキシオクチロキシシワン、ビニルメ キシジオクチロキシション、ピニルトリオクチ ロキシション、ピニルメトキシジヲウリロキシシ ヲン、ピニルジメトキシヲウリロキシシヲン、ビ

ニルメトキシジオレイロキシション、ビニルジメ トキシオレイロキシション、更には一般式

R¹m

 $CH_2 = CH \dot{8}i \{(OCH_2CH_2)_x - OH\}_{3-m}$

(ととで R1、m は前配と同じ、x は 1 ~ 2 0 を 示す) で表わされるポリエチレングリコール化ビ ニルション等が挙げられる。また式(1)で表わさ れる(メタ)アクリルアミドーアルキルションの 具体例としては例えば、5~(メタ)アクリルア ミドープロピルトリメトキシション、3~(メタ) アクリルアミドープロピルトリエトキシション. **3ー(メタ)アクリルアミドープロピルトリ(β** ーメトキシエトキシ)シラン、2-(メタ)アク リルアミドー2 ーメチルプロピルトリメトキシシ ヲン、2ー(メタ)アクリルアミドー2ーメチル トキシシラン、N - (2 - (メ s) リルアミドーエチル) - アミノプロピルトリ メトキシシヲン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリアセトキシシラン、2 - (メタ)ア クリルアミドーエチルトリメトキシシラン、1-

(メタ) アクリルアミドーメチルトリメトキシション、3 - (メタ) アクリルアミドープロピルメチルジメトキシション、3 - (メタ) アクリルアミドープロピルジメチルメトキシション、3-(N-メチル-(メタ) アクリルアミド) - プロピルトリメトキシション等が挙げられる。

1 ージメチルプロピル)アンモニウムクロリド、 トリメチルー3 ー(1 ー(メタ)アクリルアミド プロピル)アンモニウムクロリド、1 ーピニルー 2 ーメチルイミダゾールおよびその4級化物等の カチオン性単量体等を少割合で存在させることも 可能である。

本発明において使用される分子内にケイ素を含む変性 P V A の上述した 2 つの製造方法においては、ビニルエステルとケイ素を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法が工業的製造の容易性および、得られる変性 P V A の物質性の点で好ましく用いられる。

また、ケイ器を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法においては、(1)式で表わされる単量体との共重合体ケン化物は水溶液の粘度安定性およびアルカリ性水溶液とした場合のアルカリに対する安定性にすぐれる等使用したがより、他方(II)式で表わされる単量体との共重合体ケン化物はアルカリに対する安定性には劣るが、水溶液が発泡しにく、

又乾燥後得られる被膜の有機溶剤あるいは加工剤 に対するパリャー性において若干優るという利点 を有しており、目的、使用条件によつて適宜選択 して使用することが好ましい。

本発明において使用されるケイ累を含有する変性 PVA中のケイ紫の含有盤、ケン化度あるいは 重合度は目的に応じて適宜選択され特に制限はない。ケイ素原子は比較的少量の含有率でも効果が発揮され、通常ケイ紫を含む単量体単位として 0.01~10 モルチの範囲から選ばれる。ケン化度は通常70~100 モルチの範囲が好ましい。また重合度は通常300~3000の範囲から選ばれる。

本発明において使用される上記変性 PVAを水に溶解するにあたつては、通常変性 PVAを水に分散後場合によつては水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、攪拌しながら加温することによつて均一を水溶液を得ることができる。

本発明で用いられる被覆剤溶液は上述の如く、 変性 PVAを水に溶解することによつて調製する

紙原紙は場合により、更にカレンダーロール等で カレンダー仕上げを行なりこともできる。

本発明の方法によれば、従来の水溶性樹脂を発 布するに用いられる強布方法が採用できるため加 工紙原紙の生産性が高く、かつ得られる加工用原 紙は有機溶剤あるいは加工剤に対する浸透防止効 果が考しく高いという性能を有しており、加工剤 の原紙表面への歩留りを高めて加工剤の効果を考 しく高めりることができるという特長をもつてい る。上述の如く、有機溶剤あるいは加工剤の浸透 に対する高い防止効果が発揮される理由について は充分解明されているわけではないが、木発明に おいて被覆剤として用いられるケイ素含有変性 P ▼▲中のアルコキシル基、アシロキシル基が結合 したケィ素原子あるいはとれらの加水分解物であ るショノール甚又はその塩は紙のセルロース繊維、 紙中の顔料およびアルミニウム系化合物更には変 性PVA中の水酸基あるいはシラノール基又はそ の塩との反応性が高いため、紙の表面層において とれらが相互に結合し、紙層内に被覆剤が設透す

ことができるが、この場合変性 P V A の 濃度は作 築性等を考慮して通常は 0.2~20 重量 多程度、 好ましくは 2~10 重量 多の範囲から選ばれる。 また、上記被覆剤溶液には必要に応じて消泡剤や P V A 等他の水溶性樹脂等を併用して使用するこ ともできる。

るととなく、紙の表面層に強固で均一を被膜を形成するためと推定される。特に加工剤がシリコーンである場合には、上記変性 P V A 中のケイ紫原子とシリコーンとの強い相互作用のため、シリコーン強膜が紙の表面から剥離したり、あるいは粘着剤を移行したりすることがなく特に効果が高い。とこでシリコーンとしてはシリコーン樹脂が主に用いられる。

本発明の方法によつて得られる加工用原紙は後述する実施例から明らかなように、その上にシリコーン等の剥離剤を強布する剥離紙用として優れた効果を発揮するものであるが、その他工程紙用原紙として、さらには有機溶剤またはその他の加工剤を強布することによつて製造される額々の加工紙用の原紙としても優れた性能を発揮するものである。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく脱明 するが、本発明はこれによつて限定されるもので はない。なお実施例中特にことわりのないかぎり 「%」および「部」は重量基準を表わす。

実施例 1

ピニルトリメトキシションと酢酸ピニルとの共 **重合体をケン化してケイ素をピニルション単位と** して 0.65 モル名含有し、酢酸ビニル単位のケン 化度 99.2 モルダ、 重合度1600の分子内にケィ · 索を含む変性 P V A を得た。この変性 P V A を変 性 P V A に対して 2.5 %の水酸化ナトリウムを含 有する水に溶解し、変性 P V A の 4 % 水溶液を作 成した。との水溶液を試験用サイズプレス機を用 いて50℃において坪量729/mの上質紙に対し てサイズプレスを実施し更に105℃で1分間乾燥 した。サイズアレスはニップ圧 1 8 kg/cm で 300 m /分で実施した。サイズプレス塗工における塗布 量は 1.0 g/m (両面)であつた。次いでとの強工 紙を表面温度 8 0 ℃、線圧 1 0 0 kg/cm の条件下に カレンダー仕上げを行ない剥離紙原紙を得た。と の剥離紙原紙の透気度は10万秒以上であつた。 次にとの剥離紙原紙にシリコーン(トーレシリコ ーン S R X 357) 100 部、硬化剤 (S R X 212) 0.6 部、トルエン499.4 部よりなる剥離剤混合液

1 表に合せて示す。尚ととで得られた剥離紙原紙の透気度は 1 6.5 0 0 秒であり、剥離剤混合液塗布時限混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。

比較例 2

実施例 1 において用いられた変性 P V A 水溶液に替えて、無水マレイン酸と酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られた無水マレイン酸単位を2 モル 5 合有し、酢酸ビニル単位のケン化度が91 モル 5 、重合度 1 7 0 0 の変性 P V A の 4 5 水溶液を用いる以外は実施例 1 と同様に行なつた。結果を第 1 表に合せて示す。尚得られた剥離紙原紙の透気度は 2 0,0 0 0 秒であり、剥離剤混合液塗布時酸混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。比較例 5

実施例1において用いられた変性 P V A の水溶液にかえて、 C M C (第一工業製薬製、セロゲン H H)の 3 多水溶液を用いる以外は実施例 1 と同様に行なつた。結果を第1表に合せて示す。尚得られた剥離紙原紙の透気度は 2 5,000 秒であり、

をバーコーターにて乾燥間型分が 0.7 9/m となる ように強布し、120℃、1分間乾燥して剝離紙を 作成した。剝離剤混合液は殆んど紙圏中に浸透せ ず原紙表面に歩留つていることが目視により観察 された。次にとの剝離紙を1日放置安定化した後、 シリコーン剥離剤能布面ヘアクリル系粘着剤を70 μ (wet 厚み) に 強布 し、100°Cオープン中で 1 分間乾燥させた後、直ちに上質紙(509/㎡)を 貼り合せ、5㎏の加圧ロータで圧着させた。この 試験片を温度 2 0 °C 、相対湿度 6 5 % RH の恒温恒 湿下、ガタス板上にて 2 0 g/mの荷重をかけ 2 4 時間エージングを行なつた。とのよりにして作成 した試験片を5m巾に裁断し、オートグラフにて 剥離角度180℃、0.3 m/miの速度で剥離紙/粘着 剤の剝離強度を測定した。結果を第1表に示す。 比較例 1

実施例1において用いられた分子内にケイ素を含有する変性 P V A の水溶液にかえて、無変性のP V A (クラレポパール117)の4 多水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第

剥離剤混合液塗布時、該混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。

比較例 4

実施例1において得られた剝離紙原紙に替えて、押出しコーティング機によつてクラフト紙上にポリエチレンをラミネートした剥離紙原紙を用いる以外は実施例1と同様に行をつた。尚、ポリエチレンの強工速度はクラフト紙とポリエチレンとの接着がよい範囲での最高速度(40m/分)で行をつた。ポリエチレンの強布量は10g/mであつた。剥離強度の測定結果を合せて第1表に示す。

以下余白

, Z,

表より、本発明の方法によればポリエチ トによる方法にくらべ著しく高速度で ミネート紙並みの剝離性能を有す る剥離紙原紙を製造しりるととがわかる。 **庚施例2~6**

実施例 1 で用いられた変性 P V A の水溶液に替 えて下記変性 PVAの水溶液を用いる以外は実施 例1と同様にして剥離強度を測定した。 2 表に示す。

実施例 2 で用いた変性 P V A の水溶液は、 リエトキシションと酢酸ビニルとの共重合体 ン化して得られたケイ素をピニルション単位 て1.0モルを含有し、酢酸ビニル単位のケン 化度 99.5 モルダ、重合度1400の分子内にケイ 累を含む変性 PVAを、該変性 PVAに対して 5 もの水酸化ナトリウムを含有する水に溶解した該 変性 P V Aの 3 % 水溶液である。

実施例 3 で用いた変性 P V A の水溶液は、 トキシションと酢酸ビニルとの共重合 をケン化して得られたケイ素をピニルション単

金額 新田 回転 の数 回 変数 (14 / 4) 9 / 5 card) 和韓強限 金融を必要がある。 大学的な 大中野野 表 10万以上 16.500 湖郊田 8 Ī 厳 闽 æ **惠** 3600以上 展 掀 Ħ 1 뫧 遻 爽 莱 PVAの数布量 (4/4) 突施例 比較知

印刷用紙油吸収計(東洋試験機株式会社製)により油としては ポリブテンを用って割定した。数値が大きっほど袖に対するぐ リャー性が随いてとを示す 吸油斑

数値が大きいほど空気に 一般に空気に対す

:王研式遊気度測定機により測定した。 対ナるパリャー性が高いことを示す。

医

2

オーキ

逅

よりナー年が高い氏に有債務的に対するより

国係がも

位として 0.5 モル 5 含有し、酢酸ビニル単位のケ ン化度 98.5 モル 4、 重合度1700の分子内にケ イ索を含む変性 PVAの4多水溶液である。

4 で用いた変性 P V A の水溶液は、 ピ = ランと酢酸ビニルとの共 チルアセトキ 重合体をケン化して得られたケイ累をビニルショ ン単位として 2.0 モル 8 含有し、酢酸ピニル単位 重合度1350の分子内 のケン化度96.5 モル系、 に ケィ素を含む変性 P V A を、該変性 P V A に対 して 1.5 %の水酸化ナトリウムを含有する水に溶 解した該変性 PVAの5%水溶液である。

実施例 5 で用いた変性 P V A の水溶液は、 トキシジオクチロキシシランと酢酸ピニルと の共重合体をケン化して得られたケイ寮をピニル ン単位として 0.5 モルる含有し、 酢酸ビニル 単位のケン化度 98.5 モル % 重合度1750の分 子内にケィ素を含む変性PVAの6多水溶液であ る。

実施例 6 で用いた変性 P V A の水溶液は、 ミドープロピルトリエトキシシランと 酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られたケ クリルアミドーション単位を 酢酸ピニル単位のケン化度 97.5 重合度1750の分子内にケイ索を含む変 性PVAの6%水溶液である。

第 夷

	剝離 紙 用 原 紙			剝離強度	剝離紙用
爽施例	PVAの強布量 (9/㎡)	安良 (sec)	剣熊剤の 浸透状況	(9/5㎝(†))	原紙の製 造速度 (m/分)
2	0.8	10万以上	及透せず	8	300
3	1.0		•	12	•
4	1.2	,	•	15	
5	1.5	•	•	. 14	•
6	1.5	•		10	•

株式会社 特許出願入 弁理士 本 埾 THIS PAGE BLANK (USPTO)